

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-053992

(43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl.

C25D 1/04

C25D 17/12

C25D 21/14

(21)Application number : 2000-234206

(71)Applicant : PERMELEC ELECTRODE LTD
CIRCUIT FOIL TAIWAN CORP

(22)Date of filing : 02.08.2000

(72)Inventor : BABA YOSHIYA
ISHIKAWA TAMIO
KATO AKIHIRO
NAKAMATSU HIDEJI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING METALLIC FOIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the consumption of an electrode coating in a method of manufacturing metallic foil by electrolysis from a nitric acid acidic solution using an anode having the coating containing a platinum group metal or metal oxide.

SOLUTION: In the method of manufacturing metallic foil by electrolysis from a nitric acid acidic solution, by adding a lead carbonate into the nitric acid acidic solution of electrolyte while using the anode having the coating of a platinum group metal or platinum group metal oxide formed, electrolysis is performed in the state of maintaining the lead concentration in the electrolyte at ≥ 10 ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53992

(P2002-53992A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 2 5 D 1/04	3 1 1	C 2 5 D 1/04	3 1 1
17/12		17/12	B
21/14		21/14	F

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-234206 (P2000-234206)

(22) 出願日 平成12年8月2日 (2000. 8. 2)

(71) 出願人 390014579

ベルメレック電極株式会社

神奈川県藤沢市遠藤2023番15

(71) 出願人 500360747

台日古河銅箔股▲分▼有限公司

台湾雲林縣斗六市工二路8號

(72) 発明者 馬場 良也

台湾雲林縣斗六市工二路8號 台日古河銅

箔股▲分▼有限公司内

(74) 代理人 100091971

弁理士 米澤 明 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属箔の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 白金族金属あるいは金属酸化物を含む被覆を有する陽極を用いた硫酸酸性溶液からの金属箔の電解製造方法において、電極被覆の消耗量を減少させる。

【解決手段】 硫酸酸性溶液から金属箔を製造する方法において、白金族金属または白金族金属酸化物の被覆を形成した陽極を使用し、電解液の硫酸酸性溶液中に鉛の炭酸塩を添加することにより電解液中の鉛濃度を10 ppm以上に保持した状態で電気分解を行う金属箔の電気分解による製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸酸性溶液から金属箔を製造する方法において、白金族金属または白金族金属酸化物の被覆を形成した陽極を使用し、電解液の硫酸酸性溶液中に鉛の炭酸塩を添加することにより電解液中の鉛濃度を10ppm以上に保持した状態で電気分解を行うことを特徴とする金属箔の電気分解による製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は主にプリント配線板等に使用する銅箔等の金属箔の連続製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属箔の製造方法には、その材質あるいは用途に応じて種々のものがあるが、圧延によって製造する方法と、金属化合物の水溶液を電解液として電気分解によって陰極に電着して製造する電気分解による方法が代表的なものである。電子回路用のプリント基板に使用される銅箔は、そのほとんどが電気分解により製造されている。これは、電解銅箔の場合、その原料として安価なスクラップ銅のようなものを使用しても、電解液中からの銅の析出電位においては析出しない成分は銅箔中に移行しないので、不純物の含有量が少ない銅箔を得ることができる。

【0003】また、電解銅箔では、広い面積にわたって均一な厚さの箔が容易に得られるという特徴も有しており、更に電気分解によって析出した金属の組織は電子回路を形成する目的に適しており、アスペクト比の大きなエッチングを行いやすいという特徴も有している。

【0004】図1に電解による銅箔製造装置の一例を説明する。図1の断面図で示すように、電解槽2内の電解浴3中に下部を浸漬した大型の陰極ドラム4を陰極とし、不溶性の陽極5を対極として電流を通電し、陽極の電解液供給スリット6から、電解液を供給しながらドラムの表面に連続的に金属を電着させながら析出した金属銅7を陰極ドラム4の表面から連続的にはぎ取っていく方法であり、得られる銅箔8の平均的な厚さは、供給する電流値あるいはドラム回転速度を変えることにより容易に制御することが可能であり、薄い箔を容易に作ることができるという特徴を有している。

【0005】電解銅箔の厚みは通常10～数10μmであり、陽極として鉛電極または鉛合金電極が用いられたが、消耗が大きいために陰極ドラムとの極間距離が広がって電解電圧が上昇するだけでなく得られる銅箔の品質にも悪影響があった。そのため、白金族金属あるいは白金族金属酸化物を含有する電極触媒物質の被覆をチタン、チタン合金等の薄膜形成性金属の基体上に被覆した不溶性金属電極が陽極として使用されるようになりつつある。しかしながら、白金族金属あるいは金属酸化物の被覆を形成した不溶性金属電極を陽極として使用した場

合は、鉛電極を使用した場合に比べて、陽極寿命が大きく延びることはあっても永久に使用することができるのではなく、不溶性金属電極の消耗量を減少させ、長期間の使用を可能とする金属箔の製造方法が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電解銅箔等の金属箔の電気分解による製造において、白金族金属あるいは白金族金属酸化物の被覆を形成した不溶性金属電極を使用して、長期にわたり安定して金属箔の電解製造を行うことを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、硫酸酸性溶液から金属箔を製造する方法において、白金族金属または白金族金属酸化物の被覆を形成した陽極を使用し、電解液の硫酸酸性溶液中に鉛の炭酸塩を添加することにより電解液中の鉛濃度を10ppm以上に保持した状態で電気分解を行う金属箔の電気分解による製造方法によって解決することができる。また、金属箔が銅箔である前記の金属箔の電気分解による製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】金属箔の電気分解による製造において、不溶性金属電極に形成した電極活性被覆の消耗量は、金属箔の陰極ドラムへの電着を良好とするために電解液中に添加される各種の有機物添加物、あるいはフッ素イオン等の存在により大きくなることが明らかとなった。本出願人は、電解液中に鉛成分を含有させることによって、電極活性被覆上に安定な二酸化鉛の被覆を形成しながら金属箔を電解製造する方法を特開平6-146052号公報において提案している。

【0009】また、金属箔の製造では箔特性を向上するために、ゼラチン、ニカワ、チオ尿素、セルロース等の添加剤を数ppmから数十ppmの濃度で使用することが行われているが、これらはいずれも陽極である白金族金属酸化物を含有する電極活物質の被覆の消耗を促進して陽極の寿命を短くすることが知られている。電解中に陽極に析出する二酸化鉛はかかる添加剤の悪影響を緩和する効果があり、そのためには電解液中の鉛濃度が一定値以上とすることが必要である。本発明者らは、鉛濃度について検討したところ、8ppmでは陽極寿命を延ばす効果は見られず、少なくとも10ppm以上必要であることを見出した。電解液中の鉛成分の濃度は、原料から導入される鉛、あるいは電解液中に金属、あるいは各種の鉛化合物を溶解することにより調整可能であるが、電解液中の鉛濃度は、電解液中の硫酸根との溶解度積によって制限を受けるという問題点があった。硫酸酸性電解浴中の鉛成分の濃度について検討したところ、数ppm程度の濃度以上に上昇させることが困難であり、7～8ppm程度が限界であった。

【0010】そこで、本発明者らは、電解液中の鉛濃度

を高めることが可能で、しかも長期間にわたり安定して鉛成分の濃度を維持することが可能な方法について鋭意検討した結果、硫酸酸性溶液中に鉛粉末、二酸化鉛、硫酸鉛等を溶解させた場合には、一時的に鉛濃度が高くなったとしても長期間にわたり安定して鉛濃度を保持することはできなかったが、鉛の炭酸塩を用いた場合には、鉛成分の濃度を10ppm以上に安定して維持することが可能であることを見出したものである。鉛の炭酸塩としては、炭酸鉛($PbCO_3$)、塩基性炭酸鉛($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$)等を用いることができる。これらの鉛の炭酸塩は、硫酸酸性の電解液中に二酸化炭素を発生しながら溶解するものであり、その理由は定かではないが、鉛の炭酸塩の硫酸酸性浴中への溶解過程が電解液中の鉛の濃度を高めるうえでの作用を果たしているものと推察される。

【0011】本発明において、電解液中に添加する鉛の炭酸塩は、銅原料の溶解槽に投入して溶解することができる。鉛の炭酸塩の量は溶解量に対して過剰に加えても良く、過剰に加えた場合には、過剰分は硫酸鉛等となって沈殿物を形成するが、濾過工程において電解液中から分離されるので、金属箔の析出工程において悪影響を及ぼすことはない。

【0012】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を説明する。

実施例1

100g/lの希硫酸を60℃に加熱し、炭酸鉛を過剰量投入した。一日に1回、溶液を採取し、メンブレンフィルターでろ過した後、鉛濃度を誘導プラズマ発光分光分析装置(ICP)を用いて分析し定量した。結果を表1に比較例とともに示す。

【0013】実施例2

銅濃度80g/l、硫酸濃度95g/l、鉛濃度4ppm、ゼラチン濃度10ppmの銅箔電解液の銅溶解槽に、炭酸鉛を電解液1リットル当たり鉛に換算して0.2gを投入した。電解槽は、直径2mのチタンドラム型*

*陰極に対して、電極間距離10mmを設けて円弧状のチタン板からなる電極基体上にイリジウムとタンタルとを70:30(モル比)で含有する複合酸化物からなる電極触媒被覆を熱分解によって形成した2枚の陽極を図1に示すよう配置した。電解液中の鉛濃度が4ppmから上昇して12ppmに達したところで、浴温度50℃において、陽極電流密度40A/dm²で電気分解を開始した。電析した銅を箔状に巻き取るとともに、電解液中の鉛の濃度を実施例1と同様に分析した。また、陽極は、10ヶ月間交換することなく運転することができた。

【0014】比較例1

実施例1の炭酸鉛に代えて二酸化鉛を用いた点を除き実施例1と同様に分析した。その結果を表1に示す。

【0015】比較例2

実施例1の炭酸鉛に代えて硫酸鉛を用いた点を除き実施例1と同様に分析した。その結果を表1に示す。

【0016】比較例3

実施例1の炭酸鉛に代えて平均粒径45μmの金属鉛粉末を用いた点を除き実施例1と同様に分析した。その結果を表1に示す。

【0017】比較例4

平均粒径45μmの金属鉛粉末を電解液1リットル当たり0.2gを投入し、鉛濃度が4ppmから上昇して8ppmに達したところで、実施例2と同様に電気分解を開始し、電析した銅を箔状に巻き取るとともに、電解液中の鉛の濃度を実施例1と同様に分析し、分析結果を表1に示す。6ヶ月間の運転後、銅箔の幅方向に厚みに分布が生じ、銅箔を巻き取ることができなくなった。また、陽極を電解槽から取り外して調べたところ、電極触媒被覆が部分的に消耗しており、電極触媒被覆の消耗によって銅箔厚みにむらが生じたことが原因であることが確認できた。

【0018】

【表1】

時間	希硫酸中の鉛濃度の変化					
	実施例1 炭酸鉛	実施例2 炭酸鉛	比較例1 二酸化鉛	比較例2 硫酸鉛	比較例3 金属鉛粉末	比較例4 金属鉛粉末
1日		10.4	1.9	0.9	1.2	7.8
2日	8.8	10.7	9.3	5.0	8.4	9.3
3日	12.2		9.2	5.6	9.3	
4日	11.9		7.1	5.3	10.4	
6日		10.4	6.6	8.0	6.8	7.6
7日	11.8		6.6	8.0	6.8	
8日	11.1	11.5	6.4	8.4	7.0	7.9
9日	11.3		6.9	7.1	5.9	
13日		11.6				7.6
15日		11.3				7.5
22日		11.2				8.4
27日		11.7				7.6

5

29日	12. 1
34日	11. 8
41日	12. 2
43日	12. 1

6

7. 6
7. 2
8. 1
8. 6

【0019】

【発明の効果】鉛の炭酸塩を添加することにより電解液中の鉛濃度を10ppm以上に高く維持し、それによって不溶性金属電極上に、速やかに安定した二酸化鉛を析出させることができた。この二酸化鉛は酸素発生電極触媒として働き、陽極そのものの寿命を著しく延長させることができた。

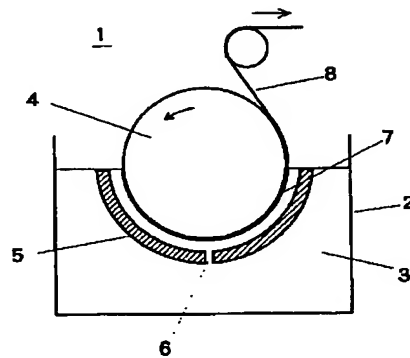
*【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、金属箔の製造装置を説明する図である。

【符号の説明】

1…銅箔製造装置、2…電解槽、3…電解浴、4…陰極ドラム、5…陽極、6…電解液供給スリット、7…金属銅、8…銅箔

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 民男
台湾雲林縣斗六市工二路8號 台日古河銅
箔股▲分▼有限公司内

(72)発明者 加藤 昭博
神奈川県藤沢市遠藤2023-15 ベルメレッ
ク電極株式会社内

(72)発明者 中松 秀司
神奈川県藤沢市遠藤2023-15 ベルメレッ
ク電極株式会社内